

fehlenswert, besonders für Studenten und „NMR-Spektroskopiker im Nebenberuf“.

*Ludger Ernst*

NMR-Laboratorium der Chemischen Institute  
der Technischen Universität Braunschweig

**Orbital Symmetry and Reaction Mechanism. The OCAMS**

**View.** Von E. A. Halevi. Springer, Berlin/New York, 1992. XXII, 310 S., geb. 68.00 DM. – ISBN 3-540-50164-9/0-387-50164-9

Wenn im Jahr 1992 ein Buch über den Zusammenhang zwischen Orbitalssymmetrie und Reaktionsmechanismus geschrieben wird, darf angenommen werden, daß es hier weniger um die Darstellung neuester Ergebnisse geht, sondern daß hier eine Bilanz über eine Entwicklung gezogen wird, die mindestens bis 1965 zurückreicht, als Woodward und Hoffmann mit ihrem Prinzip von der Erhaltung der Orbitalssymmetrie in der Chemie eine Revolution auslösten, die ihresgleichen sucht. Das vorliegende Buch läßt keinen Zweifel offen, daß der entscheidende Anstoß damals in Form einer einfachen Idee kaum ohne den passenden Nährboden hätte zur Wirkung kommen können. Dieser läßt sich durch den Mangel an Grundlagenkenntnissen charakterisieren, die zum Verständnis von Reaktionsmechanismen notwendig gewesen wären. Der Autor baut nicht auf einer möglichen Oberflächlichkeit des Lesers auf, sondern praktiziert den Instanzenweg, der sich wie ein roter Faden durch das Buch zieht: Zunächst ist es sehr bequem, einen Reaktionsmechanismus durch Symmetriebetrachtungen zu prognostizieren. In zweiter Instanz ist dann zu prüfen, ob der Gültigkeitsbereich der Molekülorbital(MO)-Theorie nicht verlassen wurde; mit anderen Worten, es ist zwischen MO-, Konfigurations- und Zustandskorrelation zu unterscheiden. Die dritte Instanz betrifft die strenge energetische Definition der Übergangsstruktur, die entscheidet, ob eine Symmetrieüberlegung überhaupt akzeptiert werden kann oder verworfen werden muß.

Der Autor bemüht sich intensiv um die Aufbereitung der Symmetrielehre, soweit er diese für seine Zwecke braucht. Der uneingeweihte Leser wird hier regelrecht „an die Hand genommen“, um behutsam durch die Materie geführt zu werden. Der schon vorbelastete Leser hat möglicherweise keinen besonderen Vorsprung. Die unkonventionelle gleichzeitige Behandlung von Symmetrie und Symmetriereduktion ist zwar sehr überzeugend, aber der Abschnitt samt Abbildung zu den atomaren p-Orbitalen im Magnetfeld bezieht sich ausschließlich auf ein Gedankenexperiment und nicht auf die tatsächliche Situation. Infolge des Spins spaltet 2p nicht drei-, sondern vierfach auf. Die Behandlung des Zeeman-Effekts ohne Elektronenspin ist ein fragwürdiges Unternehmen, das zumindest einer entsprechenden Vorbemerkung bedurft hätte. Wenn so viel Grundlegendes über d-Orbitale gesagt wird, wäre es angebracht, auch einmal darauf hinzuweisen, daß es unendlich viele legale Möglichkeiten gibt, einen Satz von fünf d-Orbitalen anzugeben. Man beschränkt sich aber stets auf den einen Satz, der aus den bei sphärischer Symmetrie komplexen Funktionen leicht erzeugt werden kann und der bei der Oktaedersymmetrie, bei der zur Achsenwahl die Liganden herangezogen werden können, leicht handzuhaben ist. Dabei wird sogar die Äquivalenz der Funktionsformen preisgegeben. Insgesamt füllen wichtige Vorbereitungen auf das Kommende das erste Drittel des Buches aus. Dazu gehören Molekülorbitale und Normalschwingungen sowie Orbitalkorrelationsdiagramme für zweiatomige Moleküle. Die beiden grundlegenden Regeln,

die Nichtüberkreuzungsregel und die Walsh-Regeln, werden nur kurz erwähnt und sozusagen beim Leser vorausgesetzt.

Die nächsten 100 Seiten sind den klassischen thermischen Reaktionen gewidmet. Der Autor behandelt sie aus der von ihm entwickelten OCAMS-Perspektive (*Orbital Correspondence Analysis in Maximum Symmetry*). Diese hat gegenüber den Woodward-Hoffmann-Regeln den Vorteil, daß ein rigoroser Formalismus direkt zum thermisch bevorzugten Reaktionsmechanismus führt, anstatt alle denkbaren Mechanismen einzeln zu behandeln (und dabei möglicherweise den interessantesten zu übersehen). Die OCAMS-Aussagen zu einem Mechanismus sind relativer Natur und im weitesten Sinn mit den Walsh-Regeln geistesverwandt. Sie kommen damit der Wahrheit sicher näher als topologische Aussagen. Etwa 40 aktuelle Beispiele werden ausführlich beschrieben und anschaulich illustriert.

Erst im letzten Drittel des Buches wird der Elektronenspin eingeführt. Spin-verbotene Prozesse werden in das OCAMS-Konzept einbezogen, und Beispiele mit intersystem crossing werden demonstriert. Das knappe Dutzend Beispiele für Reaktionen in elektronisch angeregten Zuständen ist sorgfältig ausgewählt, wurden doch seinerzeit den Woodward-Hoffmann-Regeln bei deren allzu sorgloser Anwendung auf photochemische Reaktionen größtenteils irrelevante Mechanismen zugrundegelegt. Aus den nur vier Beispielen zur Anorganischen Chemie ist zu schließen, daß man mit dem Konzept der Orbitalssymmetrie am besten bei den Kohlenstoffverbindungen bleibt, denn die Bedingung der kinetischen Stabilität ist bei anorganischen Verbindungen immer in Frage gestellt, womit die Symmetrieaussagen weitgehend der Boden entzogen ist. Im Anhang findet man Charaktertafeln und Korrelationstabellen für Gruppen, die beim Studium der Beispiele wertvolle Dienste leisten.

Der Text des Buches strahlt einen hohen intellektuellen Standard aus, der zusammen mit der ausgezeichneten Stilisierung auf den reichen Erfahrungsschatz des Autors schließen läßt.

*Rudolf Janoschek*  
Institut für Theoretische Chemie  
der Universität Graz

**Biosynthesis of Tetrapyrroles.** (Reihe: *New Comprehensive Biochemistry*, Vol. 19, Reihenherausgeber: A. Neuberger und L. L. M. van Deenen.) Herausgegeben von P. M. Jordan. Elsevier, Amsterdam, 1991. XII, 309 S., geb. 225.00 hfl. – ISBN 0-444-89285-0

Tetrapyrrole wie Chlorophyll, Häm, die Cytochrome und Vitamin B<sub>12</sub> nehmen in der belebten Natur eine Schlüsselstellung ein; sie werden deshalb auch sehr treffend als „pigments of life“ bezeichnet. Dementsprechend groß ist das Interesse an der Erforschung von Struktur und Funktion, Synthese und Biosynthese dieser Verbindungen. Im vorliegenden Buch wird versucht, die Fortschritte nachzuzeichnen, die bei der Aufklärung der Biosynthese der Tetrapyrrole in den vergangenen zwei Jahrzehnten erzielt worden sind. Für die einzelnen Kapitel hat der Herausgeber P. M. Jordan sachkundige Autoren gewonnen, die wie er selbst auf diesem Forschungsgebiet tätig sind.

Im ersten Kapitel (66 S.) erörtert P. M. Jordan mit der Biosynthese der 5-Aminolävulinsäure und ihrer Umwandlung in das Uroporphyrinogen III die frühen, gemeinsamen Stufen der Tetrapyrrol-Biosynthese. Die einzelnen Schritte werden recht unterschiedlich gewürdigt. Während der Autor beispielsweise die Tetramerisierung von Porphobilinogen zu Hydroxymethylbilan detailliert vorstellt, behandelt er ande-

re Umwandlungen wie die Cyclisierung von Hydroxymethylbilan zu Uroporphyrinogen III eher stiefmütterlich. Für den Leser ist es z.B. völlig unbefriedigend, daß zur Diskussion möglicher Mechanismen der Uroporphyrinogen-III-Synthase lediglich auf einen Übersichtsartikel verwiesen wird. Der Eindruck der Unausgewogenheit wird dadurch verstärkt, daß es seine eigenen Arbeiten sind, die Jordan so ausführlich behandelt. Im zweiten Kapitel (33 S.) befaßt sich M. Akhtar mit der Umwandlung von Uroporphyrinogen III in den roten Blutfarbstoff, das Häm. Er diskutiert dabei gründlich die bereits durchgeführten mechanistischen und stereochemischen Studien, vergißt aber auch nicht, auf noch bestehende Forschungslücken hinzuweisen. Die Aufklärung der Biosynthese des Vitamins B<sub>12</sub> ist gewiß eines der kniffligsten Rätsel, das die Natur den Biosynthetikern zu lösen aufgegeben hat. Im leider etwas kurzen dritten Kapitel (38 S.) arbeiten A. I. Scott und P. J. Santander deutlich heraus, daß die bedeutenden Fortschritte, die hier zu verzeichnen sind, ohne den Einsatz moderner NMR-spektroskopischer Methoden undenkbar gewesen wären. Von einem Übersichtsartikel im klassischen Sinne kann hier jedoch keine Rede sein, da auch dieser Beitrag über weite Strecken zu einer etwas einseitigen Darstellung eigener Arbeiten gerät. So beschreiben die Autoren zwar ihre „pulse-labelling“-Experimente zur Aufklärung der Methylierungssequenz zwischen Uroporphyrinogen III und Cobyrinsäure, versäumen aber leider, die wegweisende Arbeit von Battersby (H. C. Uzar, A. R. Battersby, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* 1982, 1204) zu erwähnen. Das vierte Kapitel von H. C. Friedmann, A. Klein und R. K. Thauer (16 S.) ist der Biochemie des porphinenoiden Nickelkomplexes Coenzym F 430 gewidmet, der in methanogenen Archebakterien vorkommt. F 430 ist die prosthetische Gruppe des Enzyms, das in diesen Bakterien den letzten Schritt der Methanbildung katalysiert. Schön ist, daß die Autoren die erst 1991 publizierte Bestimmung der Konfiguration an C-17, C-18 und C-19 berücksichtigt haben; weniger schön ist, daß nicht alle Formelbilder entsprechend geändert wurden. Sehr ausführlich beschäftigen sich S. I. Beale und J. D. Weinstein in Kapitel 5 auf 81 Seiten mit den in Pflanzen und Algen vorkommenden Pigmenten der Photosynthese, den magnesiumhaltigen Chlorophyllen und den Bilinen. Sie beschränken sich nicht auf die Beschreibung der einzelnen Biosynthese-Schritte, sondern zeigen darüber hinaus, wie die Regulation der Pigmentbildung funktioniert. Das vorletzte Kapitel (19 S.) ist den Bakteriochlorophyllen vorbehalten. In aller Kürze diskutiert K. M. Smith Vorkommen und Strukturen sowie die vergleichsweise geringen Kenntnisse hinsichtlich ihrer Biosynthese. Schließlich kommt im letzten Kapitel (38 S.) noch einmal der Herausgeber zu Wort. Mit B. J. A. Mgbeje faßt er gekonnt und übersichtlich zusammen, was gegenwärtig über die Gene der Tetrapyrrol-Biosynthese bekannt ist. Ihre Ausführungen unterstreichen die Bedeutung, die die Molekularbiologie bei der Erforschung von Biosynthesewegen bereits heute erreicht hat.

Im vorliegenden Buch wird eindrucksvoll gezeigt, daß die Fortschritte auf dem Gebiet der Biosynthese nur durch das gekonnte Zusammenspiel von physikalischen Methoden wie der NMR-Spektroskopie sowie der Enzymologie, der Molekularbiologie und der organischen Synthese möglich sind. Wie in vielen Büchern, die aus Beiträgen mehrerer Autoren bestehen, ist aber der Stil ebenso uneinheitlich wie der Gebrauch von Abkürzungen und Schreibweisen; einzelne Artikel sind eher zu kurz, andere eher zu lang geraten. Auch gewisse Überschneidungen sind offensichtlich unvermeidbar. Ebenso sind Anzahl und Qualität der Abbildungen von Kapitel zu Kapitel unterschiedlich. Nicht alle Beiträge sind so ausgezeichnet illustriert wie der von Scott und Santander. Wenig leserfreundlich ist, daß die Formeln in einigen Kapi-

teln nicht durchnumeriert sind. Alles in allem ist es jedoch gelungen, die jüngeren und jüngsten Ergebnisse der Tetrapyrrol-Biosynthese zu präsentieren. Es wird auf gut 1300 Originalarbeiten und Reviews verwiesen; die Literatur ist bis Ende 1990/Anfang 1991 erfaßt. Leider ist der Index unvollständig, und es stellt sich die Frage, ob es sinnvoll ist, Bücher über Forschungsgebiete herauszugeben, in denen, wie es das Buch demonstriert, alles im Fluß ist.

Trotz aller Kritik: Denjenigen, die sich näher für die Biosynthese der Tetrapyrrole interessieren, kann dieses sehr gut ausgestattete, nicht eben preiswerte Buch empfohlen werden.

Uwe Beifuss

Institut für Organische Chemie  
der Universität Göttingen

**Römpf Lexikon. Biotechnologie.** Herausgegeben von H. Dellweg, R. D. Schmid und W. E. Trommer. Thieme, Stuttgart, 1992. XI, 882 S., geb. 298.00 DM (Vorzugspreis: 268.00 DM). – ISBN 3-13-736401-9

In Ergänzung zu dem beliebten „Römpf-Lexikon Chemie“ hat der Thieme-Verlag 1992 einen Sonderband „Biotechnologie“ herausgebracht. Darin werden Erklärungen zu Fachbegriffen aus der Biologie, Genetik, Biochemie, Verfahrenstechnik usw. geboten, die das interdisziplinäre Arbeitsgebiet der Biotechnologie ausmachen. Es ist durchaus ungewöhnlich, in einem Nachschlagewerk auf der gleichen Seite Begriffe wie Retroviren, Reversed Phase Chromatographie und Reynolds-Zahl zu finden. Dies kommt der tatsächlichen Situation am Arbeitsplatz entgegen, wo die meisten Wissenschaftler und Techniker ein Teilgebiet beherrschen, sich aber in den Nachbardisziplinen informieren wollen und müssen. Zusätzlich enthält das vorliegende Lexikon ergänzende Informationen aus den Anwendungsbereichen der Biotechnologie wie Pharmazie, Lebensmitteltechnologie und Umweltschutz. Angesichts der von den Biotechnologen immer wieder beklagten Vermengung der Biotechnologie in der Öffentlichkeit mit Fragen der Reproduktionsbiologie und der daraus erwachsenden emotional geführten Debatte bleibt mir allerdings unklar, warum Stichworte wie „Retortenbaby“ (S. 664) oder „extracorporeale Befruchtung“ (S. 276) überhaupt in das Lexikon aufgenommen wurden. Dies sollte unbedingt korrigiert werden. Ansonsten erscheint die Auswahl der Stichworte recht ausgewogen zwischen den Grunddisziplinen.

Die relative Wichtung der einzelnen Stichworte ist sicher noch verbessерungsbedürftig, was bei einer ersten Auflage auch nicht weiter erstaunlich ist. So muß man z.B. Saccharose über Querverweise unter Disacchariden suchen, während Lactose fast zwei Spalten und Maltose noch eine Spalte Platz finden. Ähnliches gilt für einen Zahlenabgleich; so ist die Jahresproduktion von Methionin unter Aminosäuren mit 180000 t (1979) angegeben, unter Methionin mit 110000 t (ohne Jahreszahl). Bei der Produktion von technischen Enzymen, insbesondere Proteasen, ist die Staubfreiheit der Präparate von besonderem Interesse. Das Lexikon bringt unter dem Stichwort „Prills“ einen Hinweis (wobei aber die alles entscheidenden Zuschläge vergessen wurden). Das zweite Verfahren, Marumerizer, findet sich nur in einem Fließbild unter dem Stichwort „Subtilisine“, aber dort werden Prills nicht mehr aufgeführt.

Neben solchen Abstimmungsschwierigkeiten finden sich bei genauerem Nachlesen auch einige Fehler. So wird der Füllgrad einer (Rührwerks-)Kugelmühle mit 30% für den Zellaufschluß angegeben (richtig wäre 80–85%). Beim Hochdruckhomogenisator muß der empfohlene Druck nicht